

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
15. SEPTEMBER 1952

DEUTSCHES PATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 844 896
KLASSE 12 0 GRUPPE 22
F 2963 IV c / 12 0

Dr. Ernst Hartmann, Leverkusen-Bayerwerk
ist als Erfinder genannt worden

Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 4. April 1944 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 8. November 1951
Patenterteilung bekanntgemacht am 29. Mai 1952

Organische Isocyanate werden im allgemeinen durch Phosgenieren von organischen primären Aminen hergestellt. An Stelle des primären Amins kann auch sein Chlorhydrat oder ein Abkömmling 5 hiervon, beispielsweise eine Carbaminsäure, verwendet werden. Schließlich kann man bei der Herstellung von Di- oder Polyisocyanaten von Zwischenprodukten der Phosgenierung ausgehen, z. B. solchen, die neben freien Amingruppen bereits 10 Carbaminsäurechloridgruppen enthalten.

Organische Isocyanate wurden bisher diskontinuierlich hergestellt. Hierbei werden Temperaturstufen von etwa -6° bis $+160^{\circ}\text{C}$ durchschritten. Dabei werden gewisse Temperaturbereiche in verschiedenen langen Zeitintervallen eingehalten. Diese 15

Notwendigkeit stellt an die technische Ausführung der Apparatur, die bekanntlich gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich ist, sehr hohe Ansprüche, da bei Temperaturschwankungen infolge von Wärmeausdehnungserscheinungen leicht Störungen auftreten, die gerade bei diesem Prozeß im Hinblick auf die Eigenschaften des Phosgens sehr nachteilig sind. 20

Es wurde gefunden, daß man zur Vermeidung dieser Wärmeausdehnungserscheinungen und ihrer Folgen die Apparatur in eine Mehrzahl von Einzelaggregaten gliedern muß, so daß für jedes Temperaturgebiet ein besonderer Apparat entsprechender Größe eingerichtet wird und der einzelne Apparat nur innerhalb eines geringen Temperaturintervalls 25 30

beansprucht wird. Gemäß der Erfindung werden organische Isocyanate durch Phosgenieren von organischen primären Aminen oder von durch Phosgenieren in ein Isocyanat umwandelbaren Abkömmlingen hiervon dadurch hergestellt, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich verschiedene Gefäße durchfließt, in denen es bei steigender Temperatur mit Phosgen behandelt wird.

Das Verfahren ist im folgenden an Hand der Zeichnung erläutert: Aus einem Gefäß 1 fließt ein Gemisch, welches durch Eintragen eines organischen Amins oder seiner Abkömmlinge in eine kalte Lösung von Phosgen in einem inerten Lösungsmittel erhalten wird, durch den Hahn 2 in das Gefäß 3. Dort mischt es sich mit bereits vorhandenem Reaktionsgemisch und wird auf eine Temperatur von z. B. -6 bis $+20^{\circ}$ oder von 20 bis 60° oder von 60 bis 80° aufgeheizt. In das Gefäß wird bei 4 Phosgen zugeführt. Das Phosgen wird von der Flüssigkeit aufgenommen. Nach einer bestimmten Verweilzeit im Gefäß 3 verläßt das Reaktionsgemisch dieses durch den Überlauf 5. Es fließt nunmehr in das Gefäß 6, welches z. B. auf etwa 140° geheizt wird. Auch hier wird, und zwar bei 7, Phosgen zugeführt. Das Reaktionsgemisch fließt durch den Überlauf 8 nunmehr in das Gefäß 9. Dort wird es z. B. auf 160° geheizt. In diesem Gefäß geht die Schlußphosgenierung durch Einleiten von Phosgen bei 10 vor sich. Das fertig ausreagierte Gemisch wird nunmehr über den Überlauf 11 in ein Vorratsgefäß 12 abgezogen. Die Reaktionsgefäße 3, 6 und 9 sind mit Rührern 13, 14 und 15, mit Thermometern 16, 17 und 18 sowie mit einer Entlüftung über die Kühler 19, 20 und 21 versehen. Durch die Entlüfter wird unverbrauchtes Phosgen mit gebildetem Chlorwasserstoff abgezogen. Die Phosgenzuführung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom erfolgen.

Die Ausbeute ist bei dem kontinuierlichen Verfahren nach der Erfindung etwa gleich groß wie bei den bisherigen diskontinuierlichen Verfahren. Da die Störungen vermieden werden, die durch Temperaturschwankungen und ihrer Folgen hervorgerufen werden, wird viel Arbeitszeit eingespart und das Produktionsvermögen der Apparatur wesentlich gesteigert. Es beträgt bei gleicher Dimensionierung der Reaktionsgefäße etwa das Zwei- bis Dreifache des mit der bisherigen diskontinuierlichen Arbeitsweise Möglichen.

Beispiel 1

Eine Lösung von 500 kg 1, 2, 4-Toluyldiamin in 1000 kg o-Dichlorbenzol läßt man zu einer Lösung von 400 kg Phosgen in 800 kg o-Dichlorbenzol laufen bei einer Temperatur von etwa 0° . Das so hergestellte Zwischenprodukt, vermutlich das Chlorhydrat des Monocarbaminsäurechlorids von 1, 2, 4-Toluyldiamin, suspendiert in o-Dichlorbenzol,

kommt in das Gefäß 1. Von hier aus läßt man es in Mengen von etwa 140 l/Std. kontinuierlich in das Gefäß 3 laufen bei gleichzeitigem Einleiten von etwa 30 kg Phosgen pro Stunde. Gefäß 3 faßt etwa 300 l und wird auf 60 bis 80° gehalten. Entsprechend dem Zulauf aus Gefäß 1 fließt der Überschuß in Gefäß 6, dessen Inhalt ebenfalls etwa 300 l beträgt. Hier wird unter Einleiten von etwa 30 kg Phosgen pro Stunde eine Temperatur von etwa 140° gehalten. Aus Gefäß 6 fließt der Überschuß nach Gefäß 9 mit 300 l Inhalt. Die Temperatur beträgt dort etwa 160° . Hier wird durch Einleiten von etwa 30 kg Phosgen pro Stunde die Phosgenierung vollendet. Die fast klare Lösung, die etwa 35 kg 1, 2, 4-Toluyldiisocyanat in 140 l enthält, läuft in das Vorratsgefäß 12 und von da zur kontinuierlichen Destillation. Leistung pro Stunde etwa 35 kg Diisocyanat.

Nach dem bisherigen diskontinuierlichen Verfahren lassen sich in den drei Gefäßen zu je 300 l nur 12 bis 14 kg Diisocyanat pro Stunde herstellen.

Beispiel 2

In eine Lösung von 500 kg Hexamethyldiamin in 3500 kg o-Dichlorbenzol wird bei 80 bis 90° so lange CO_2 eingeleitet, bis kein CO_2 mehr aufgenommen wird. Es bildet sich eine Suspension der Carbaminsäure des Hexamethyldiamins. Diese Suspension kommt in Gefäß 1 und läuft von hier mit einer Geschwindigkeit von ebenfalls etwa 140 l pro Stunde in das Gefäß 3. Hier wird die Carbaminsäure durch Einleiten von Phosgen bei einer Temperatur von etwa 0° unter CO_2 -Entwicklung in das Carbaminsäurechlorid übergeführt. Das Gefäß 3 faßt 600 l. Der Überschuß von 3 fließt nach Gefäß 6 mit 300 l Inhalt. Die Temperatur wird auf etwa 140° gehalten. Von 6 fließt der Überschuß nach Gefäß 9 mit 300 l Inhalt. Hier wird bei 160° zu Ende phosgeniert. In 3 werden etwa 20 kg Phosgen, in 6 und 9 je etwa 30 kg Phosgen pro Stunde eingeleitet. Aus 9 fließen stündlich etwa 140 l klare Lösung ab, die etwa 20 kg Hexamethyldiisocyanat enthalten.

Bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise leistet die Apparatur nur etwa 10 kg Hexamethyldiisocyanat pro Stunde.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Phosgenieren von organischen primären Aminen oder von durch Phosgenieren in ein Isocyanat umwandelbaren Abkömmlingen hiervon, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgemisch kontinuierlich verschiedene Gefäße durchfließt, in denen es bei steigender Temperatur mit Phosgen behandelt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

